

4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-034444**

(43)Date of publication of application : **03.02.1989**

---

(51)Int.Cl.

**B01J 23/68**

**C07D301/10**

**// C07B 61/00**

---

(21)Application number : **63-172820** (71)Applicant : **SHELL INTERNATL RES  
MAATSCHAPPIJ BV**

(22)Date of filing : **13.07.1988** (72)Inventor : **BOXHOORN GOSSE**

---

(30)Priority

Priority number : **87 8716653** Priority date : **15.07.1987** Priority country : **GB**

---

### (54) PRODUCTION OF SILVER-CONTAINING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the catalytic activity to the oxidation of ethylene by impregnating an alumina carrier with a specific quantity of a silver compound-containing solution to stick the silver compound on the carrier and reducing to form a catalyst carrying metal silver.

CONSTITUTION: The alkali metal-enriched and tin-modified alumina carrier is obtained by mixing alumina with a tin compound and an alkali metal compound and firing. Next, the carrier is impregnated with the solution prepared by blending the silver compound enough to give 1-25 wt.% silver per total catalyst to the carrier, the dissolved alkali metal compound and a rhenium compound as promoters. And the silver-carried catalyst is produced by reducing the silver compound to metal silver after carrying the silver compound on the carrier. The catalyst is suitable for oxidizing ethylene to ethylene oxide.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-34444

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和64年(1989)2月3日  
 B 01 J 23/68 Z-8017-4G  
 C 07 D 301/10 7252-4C  
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 26 (全8頁)

⑭発明の名称 銀含有触媒の製造方法

⑮特 願 昭63-172820

⑯出 願 昭63(1988)7月13日

優先権主張 ⑰1987年7月15日⑱イギリス(GB)⑲8716653

⑳発 明 者 ゴツセ・ボックスホー オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホ  
 ン イスウェヒ 3

㉑出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウ  
 ヨネイル・リサーチ・ アン・ピラントラン 30  
 マーチヤツピイ・ベ  
 ー・ウィ

㉒代 理 人 弁理士 川原田 一穂

## 明 細 書

1. 発明の名称 銀含有触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1)(a) アルミナを錫化合物およびアルカリ金属化合物と混合し、  
 (b) この混合物を焼成して、アルカリ金属リッチ化されかつ錫改変されたアルミナキャリアを得、  
 (c) 全触媒に対し、1～25重量%の銀をキャリア上へ沈殿させるのに十分な銀化合物の溶液をキャリアに含浸させると共に、この含浸の前もしくは最中または後に、種もしくはそれ以上の溶解アルカリ金属化合物およびレニウム化合物を促進剤としてさらにキャリアに含浸させ、  
 (d) 銀化合物をキャリア上に沈殿させ、かつ  
 (e) 銀化合物を金属銀まで還元すること  
 を特徴とする、エチレンを酸化エチレンまで酸化するのに適した銀含有触媒の製造方法。

(2) アルミナがγ-アルミナもしくはベーマイ

(1)

トである請求項 / 記載の方法。

(3) アルカリ金属化合物がアルカリ金属塩もしくはアルカリ金属水酸化物である請求項 / または2記載の方法。

(4) 工程(a)においてアルカリ金属化合物が弗化セシウムである請求項 / 1～3のいずれか一項に記載の方法。

(5) 錫化合物が錫塩もしくは酸化錫である請求項 / 1～4のいずれか一項に記載の方法。

(6) 錫化合物が硫酸第一錫もしくは硫酸第二錫である請求項 / 5記載の方法。

(7) アルカリ金属化合物を、アルカリ / アルミニウムの原子比が0.0001～0.1、好ましくは0.001～0.01となるような量にてアルミナと混合する請求項 / 1～6のいずれか一項に記載の方法。

(8) 錫化合物を、錫 / アルミニウムの原子比が0.001～0.1、好ましくは0.005～0.05となるような量にてアルミナと混合する請求項 / 1～7のいずれか一項に記載の方法。

(9) 工程(b)における焼成を1200～1700℃の

(2)

最終温度で行なう請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

04 アルミナを水、錫化合物およびアルカリ金属化合物と混合し、得られた混合物を成形キャリヤ粒子まで押出して、これを1200～1700℃の温度で焼成する請求項1または9記載の方法。

05 工程(c)においてカリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムをアルカリ金属促進剤として使用する請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

06 アルカリ金属促進剤を、全触媒の重量に対し10～3000重量ppmの量にて触媒上に存在させる請求項1記載の方法。

07 量が全触媒の重量に対し250～1000重量ppmである請求項2記載の方法。

08 レニウム化合物がレニウム塩または酸化レニウムである請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

09 レニウム塩が過レニウム酸塩である請求項14記載の方法。

(3)

媒。

20 工程(a)におけるアルカリ金属がセシウムであることを特徴とする請求項20記載の銀含有触媒。

21 工程(c)におけるアルカリ金属がカリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムであることを特徴とする請求項20または21記載の銀含有触媒。

22 触媒がキャリヤ表面上に硫酸イオンを有することを特徴とする請求項20～22のいずれか一項に記載の銀含有触媒。

23 工程(c)におけるアルカリ金属が全触媒の重量に対し250～1000重量ppmの量で存在することを特徴とする請求項20～23のいずれか一項に記載の銀含有触媒。

24 レニウム(金属として)の量が全触媒の重量に対し100～1000重量ppmであることを特徴とする請求項20～24のいずれか一項に記載の銀含有触媒。

25 請求項1～19のいずれか一項に記載の方

(5)

09 過レニウム酸アンモニウムを使用する請求項15記載の方法。

07 レニウム塩が硫酸レニウムである請求項14記載の方法。

08 金属として計算したレニウムの量が全触媒の重量に対し40～2000重量ppmである請求項14～17のいずれか一項に記載の方法。

09 工程(c)において、さらに硫酸化合物をキャリヤに含浸させる請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

26 (a) アルカリ金属リッチ化されかつ錫改変されたα-アルミナキャリヤと、

(b) 全触媒の重量に対し1～25重量%のキャリヤ表面上の金属銀と、

(c) 全触媒の重量に対し10～3000重量ppmの量の促進剤としてのアルカリ金属と、

(d) 全触媒の重量に対し40～2000重量ppmの量の追加促進剤としてのレニウムと

からなることを特徴とする、エチレンを酸化エチレンまで酸化する際使用するのに適した銀含有触

(4)

法により製造された銀含有触媒または請求項20～25のいずれか一項に記載の銀含有触媒の存在下に、エチレンを酸化させることを特徴とする酸化エチレンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化エチレンを製造するのに適した銀含有触媒の製造方法、製造された触媒、並びに酸化エチレンを製造するための触媒の使用、およびこのようにして得られた酸化エチレンに関する。さらに、本発明は新規な触媒に関する。

〔従来の技術〕

一般に、酸化エチレンの製造に銀含有触媒を使用することは公知である〔たとえば英国特許第1,413,251号公報およびそこに引用された文献参照〕。改良銀触媒を得るため、促進剤を用いて銀触媒を改変することにより多くの努力が長年向けられている。たとえば、上記英国特許第1,413,251号公報は、銀化合物をキャリヤに施した後に、この施とされた銀化合物を銀まで還元しかつ酸化カ

(6)

リウム、酸化ルビジウムもしくは酸化セシウムまたはその混合物の形態の促進剤をさらにキャリア上に存在させる方法を記載している。

〔発明の要点〕

今般、本出願人は、改善された選択性と高い安定性および活性とを有する銀触媒を見出した。

したがって、本発明は、

- (a) アルミナを錫化合物およびアルカリ金属化合物と混合し、
- (b) この混合物を焼成して、アルカリ金属リッチ化されかつ錫改変されたアルミナキャリアを得、
- (c) 全触媒に対し1〜25重量%の銀をキャリア上へ沈殿させるのに充分な銀化合物の溶液をキャリアに含浸させると共に、この含浸の前もしくは最中または後に1種もしくはそれ以上の溶解アルカリ金属化合物およびレニウム化合物を促進剤としてさらにキャリアに含浸させ、
- (d) 銀化合物をキャリア上に沈殿させ、かつ
- (e) 銀化合物を金属銀まで還元する。

(7)

用することができる。

アルミナと混合するアルカリ金属化合物の量は、アルカリ金属/アルミニウムの原子比が0.0001〜0.1、好ましくは0.001〜0.01となるような量で選択される。

錫化合物の例は酸化錫またはたとえば塩化第二錫、臭化第二錫、弗化第二錫、沃化第二錫、硝酸第二錫、硫酸第二錫、酒石酸第二錫およびクロム酸第二錫のような錫塩である。二価の錫の塩類、たとえば硫酸第一錫も適している。硫酸第二錫および硫酸第一錫が特に好適である。錫酸塩も使用することができる。

アルミナと混合する錫化合物の量は、錫/アルミニウムの原子比が0.001〜0.1、好ましくは0.005〜0.05となるような量で選択される。

キャリアの表面における $S_n/Al$ の原子比および $C_s/Al$ の原子比は、それぞれ秤量された $S_n/Al$ および $C_s/Al$ の原子比よりも大であることが判明した。さらに、キャリアの表面における錫粒子は、キャリアに錫化合物を含浸させかつその後銀化

(9)

ことを特徴とする、エチレンを酸化エチレンまで酸化するのに適した銀含有触媒の製造方法に関するものである。

酸化アルミニウムはたとえば酸化 $\gamma$ -アルミニウムのような数種の酸化アルミニウムの変種とすることができ、これらは1200〜1700℃の最終温度で焼成すると一般に酸化 $\alpha$ -アルミニウムを生成する。他の可能性はたとえばペーマイトのような水和酸化アルミニウムを選択することであり、これは酸化 $\gamma$ -アルミニウムを介し酸化 $\alpha$ -アルミニウムを生成する。アルミナキャリアを製造するため酸化アルミニウムおよび錫化合物と混合するのに使用されるアルカリ金属化合物はアルカリ金属水酸化物、並びにたとえば弗化物、硝酸塩、塩化物もしくは硫酸塩のようなアルカリ金属塩を包含する。好ましくはカリウム、ルビジウムもしくはセシウム化合物が使用され、特に好ましくはセシウム化合物、たとえば塩化セシウム、弗化セシウムもしくは硫酸セシウムである。種々異なるアルカリ金属の塩もしくは水酸化物の混合物も使

(8)

合物を還元した後、表面に対する金属銀の分布に大きい影響を及ぼすことも判明した。

走査型電子顕微鏡が示したところでは、キャリア表面上の銀粒子は目に見えずかつ分離して検出できず、このことは粒子を見ることができかつ約0.2〜0.5  $\mu m$ の直径を有する市販触媒の銀粒子とは対照的である。さらに、本発明の触媒におけるキャリア表面上の銀鏡ということもできる。

アルカリ金属は全ての化合物の混合前にアルミナ中に存在させることが明らかであろう。何故なら、原料アルミナ材料および鉱石において、アルミニウムはこの種の不純物を含有するからである。10,000重量ppmまでという著量のアルカリ金属も異常でない。これらの量は計算上無視される。アルカリをアルミナと混合する場合、アルミナは「リッチ化」されると云う。混合前にアルミナ中に存在しないと考えられる錫の場合は、「改変」という用語を用いる。

アルカリ金属リッチ化されかつ錫改変された $\alpha$ -アルミナキャリアを製造するには、好ましくはア

(10)

ルミナを水、錫化合物およびアルカリ金属化合物と混合し、得られた混合物を成形キャリヤ粒子として押出し、これを焼成する。焼成は、出発物質の選択に応じて、1工程もしくはそれ以上で行なうことができる。一般に、混合物を押出可能にするのに充分量の水を添加する。次いで、得られた押出可能なペーストを押出機で押出して、成形片を形成する。これらの成形片を加熱し、その間にまだ存在する水を蒸発させる。次いで、固体片を焼成する。改変酸化 $\alpha$ -アルミニウムを作成するには、1200~1700℃の温度までの焼成が必要である。適する出発物質は酸化 $\gamma$ -アルミニウム、酸化 $\alpha$ -アルミニウム-水塩、酸化 $\alpha$ -アルミニウム三水塩および酸化 $\beta$ -アルミニウム-水塩の粉末であり、これらを焼成の間に焼結させると共に粉末粒子の融合を生ぜしめる。さらに、加熱および焼成は結晶構造をも変化させる。酸化 $\gamma$ -アルミニウムの立方晶構造は、酸化 $\alpha$ -アルミニウムの六方晶構造に変化する。

「焼成」という用語は、大部分が炭酸カルシウ

(11)

さらに促進剤、たとえば1種もしくはそれ以上のアルカリ金属(たとえばカリウム、ルビジウムもしくはセシウム)をもキャリヤの表面上に存在させる。促進剤は、銀化合物を含浸させる前、最中または後にキャリヤ上に施すことができる。また促進剤は、銀化合物を銀まで還元した後キャリヤ上に施すこともできる。銀と促進剤とはアルミナキャリヤ上に存在して、そこで触媒作用を発揮する。

促進剤としては、アルカリ金属カリウム、ルビジウムおよびセシウムの1種もしくはそれ以上を好ましくはその塩もしくは水酸化物の形態で銀溶液へ添加する。金属カリウム、ルビジウムおよびセシウムは純粋な金属状態で存在するが、これらはそのような形態では使用に適さない。したがって、これらはその塩もしくは水酸化物の溶液として投入される。一般に、添加促進剤の量は全触媒の重量に対し10~3000重量ppmのカリウム、ルビジウムもしくはセシウム金属の範囲である。好ましくは、250~1000重量ppmの量を全触媒に対し

(13)

ムよりなる石灰石を酸化カルシウムまで燃焼するための工業で元来使用された。この「焼成」という用語は、拡大解釈により、 $\alpha$ -アルミナを製造する化学分野でも使用される。現在では、この用語は一般に触媒工業で使用される。

有効触媒表面積は0.1~5 m<sup>2</sup>/g、好ましくは0.2~2 m<sup>2</sup>/gの範囲で変化することができる。 $\alpha$ -アルミナの成形粒子は特に棒体、リング、タブレットおよび三角状体である。これらは、特に固定床の用途に適している。

触媒を製造するため、アルカリ金属リッチ化されたかつ錫改変されたアルミナキャリヤには、所望に応じ全触媒の重量に対し計算して1~25重量%の銀をキャリヤ上に施すのに充分な銀化合物の溶液を含浸させる。含浸されたキャリヤを必要に応じ溶液から分離すると共に、銀化合物を表面上に沈殿させかつ沈殿した銀化合物を金属銀まで還元する。全溶液がキャリヤ上に含浸されると思われる。かくして、銀はキャリヤの表面上に存在する。

(12)

て存在させる。

さらに、アルミナキャリヤにはレニウム化合物の溶液をも含浸させる。これは、この促進剤が添加されると同時にもしくはその前にまたはその後に行なうことができる。レニウムの量は、金属として計算して、全触媒の量に対し40~2000重量ppm、好ましくは100~1000重量ppmである。

好ましくは、本発明による触媒の製造に使用するレニウム化合物はレニウム塩、酸化レニウム、オキシハロゲン化レニウム、過レニウム酸塩およびレニウム酸である。

レニウム塩としてはハロゲン化レニウム、たとえば四弗化レニウム、六弗化レニウム、三塩化レニウム、五塩化レニウム、三臭化レニウムを挙げることができる。その他の塩類はたとえば硫酸塩である。

レニウムの酸化物としてはセスキ酸化レニウム( $\text{Re}_2\text{O}_3$ )、二酸化レニウム( $\text{ReO}_2$ )、三酸化レニウム( $\text{ReO}_3$ )および七酸化レニウム( $\text{Re}_2\text{O}_7$ )を挙げることができる。本発明の方法に使用する過レニウ

(14)

ム酸塩のうち、特に過レニウム酸アンモニウムが適している。しかしながら、アルカリ金属過レニウム酸塩、アルカリ土類金属過レニウム酸塩、過レニウム酸銀およびその他の過レニウム酸塩を好適に利用することもできる。

レニウム化合物と共に硫黄化合物も使用することができる。これら化合物の組合せを使用するのが好適である。好ましくは硫黄化合物は硫酸アンモニウムとして添加されるが、たとえばスルホン酸塩、チオール類、ジメチルスルホキシド、硫酸塩、亜硫酸塩もしくはチオ硫酸塩のような他の硫黄化合物も使用することができる。

触媒中のレニウム化合物（金属として計算）は、好ましくは全触媒の重量に対し40~2000重量ppmの量で使用される。硫黄は好ましくはレニウムに対し当モル量で使用されるが、それより若干多いまたは若干少ない量の硫黄も排除されない。

好ましくは、硫黄化合物としては硫酸塩が用いられ、より好ましくは硫酸アンモニウムが用いられる。

(15)

含む銀塩の特殊溶液、たとえば隣位アルカノールアミンとアルキルジアミンとアンモニアとの組合せもこの目的に役立つ。

既に説明したように、有効触媒表面積は使用する $\alpha$ -アルミナキャリアに応じて $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で変化することができる。

如何なる理論にも拘束されるものではないが、アルカリ金属促進剤は、製造された酸化エチレンからの二酸化炭素の生成に影響を及ぼしうるようなアルミナ表面上の「酸性部位」を中和するのに役立つ。

その結果、小表面積を有するアルミナは、触媒の最大活性を与えるには、大表面積を有するアルミナよりも少量のアルカリ金属促進剤しか必要としない。一般に、最適な選択性を与えるのに必要な量は、キャリアの表面積に比例する。

アルカリ促進剤のための出発物質として作用する適する化合物は、たとえば硝酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩または水酸化物である。最も好適なアルカリ促進剤はセシウムである。

(17)

硫酸イオンは、全触媒の重量に対し20~1000重量ppmの量でキャリア上に存在することが判明した。

一般に、アルミナキャリアを銀塩もしくは銀錯体の水溶液と混合してキャリアにこの溶液を含浸させ、その後キャリアを必要に応じ溶液から分離し、次いで乾燥することができる。次いで、含浸したキャリアを100~400℃の温度まで、銀塩（もしくは錯体）が分解してアルミナキャリアの内外表面に付着する金属銀の微分配層を形成するのに必要な時間にわたり加熱する。長時間にわたる400℃より高い温度は、銀粒子の焼結を生ぜしめるので避けるべきである。

銀を添加するには各種の方法が知られている。キャリアには硝酸銀の水溶液を含浸させ、次いで乾燥することができ、その後硝酸銀を水素またはヒドラジンで還元する。さらに、キャリアには修酸銀または炭酸銀のアンモニア溶液を含浸させることもでき、金属銀の沈着は塩の熱分解によつて行なわれる。或る種の可溶化剤および還元剤を

(16)

アルカリ金属を銀と同時に施こしうる幾種かの優秀な方法がこれら金属を添加するために知られている。一般に、適するアルカリ金属塩は、銀沈着用液相に可溶性の塩類である。上記塩類の他に、挙げうる価値のあるものは硝酸塩、塩化物、炭化物、臭化物、重炭酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、乳酸塩およびイソプロポキシドである。しかしながら、溶液中に存在する銀と反応して含浸溶液から銀塩を尚早に沈殿させるようなアルカリ金属塩の使用は避けるべきである。たとえば、塩化カリウムは硝酸銀水溶液を使用する含浸技術に使用してはならないが、その代りに硝酸カリウムを使用することができる。塩化銀を沈殿させない銀アミン錯体の水溶液を使用する方法には、塩化カリウムを好適に使用することができる。

さらに、キャリア上に沈着させるアルカリ金属の量は、好ましくは無水メタノールもしくはエタノールによりアルカリ金属のノ部を洗浄除去して所定範囲内で調節することができる。この方法は、使用するアルカリ金属の濃度が高過ぎると判明し

(18)

た場合にその後使用される。温度、接触時間およびガスによる乾燥も調節することができる。微量のアルコールがキャリアヤ中に残留しないよう注意を払うべきである。

好適に用いられる方法はアルカリ金属塩と銀塩との両者を含有する水溶液をキャリアヤに含浸させることであり、この含浸溶液はカルボン酸の銀塩と有機アミンとカリウム、ルビジウムもしくはセシウムの塩と水性溶剤とで構成される。たとえば、カリウム含有の修酸銀溶液は2種の方法で作成することができる。酸化銀をエチレンジアミンと修酸との混合物と反応させて、修酸銀エチレンジアミン錯体を含有する溶液を生成させ、これに所定量のカリウムとできればたとえばエタノールアミンのような他のアミンとを添加する。さらに、修酸銀は修酸カリウムと硝酸銀との溶液からも沈殿させることができ、このように得られた修酸銀を次いで反復洗浄して、所望のカリウム含有量が得られるまで付着カリウム塩を除去する。次いで、カリウム含有の修酸銀をアンモニアおよび/または

(19)

化する際使用するのに適した銀含有触媒にも関し、この触媒は

- (a) アルカリ金属リッチ化されかつ錫改変された $\alpha$ -アルミナキャリアヤと、
- (b) 全触媒の重量に対し1~25重量%のキャリアヤ表面上の金属銀と、
- (c) 全触媒の重量に対し10~3000重量ppmの量の促進剤としてのアルカリ金属と、
- (d) 全触媒の重量に対し40~2000重量ppmの量の追加促進剤としてのレニウムと

からなることを特徴とする。

好ましくは、触媒は250~1000ppmのアルカリ金属(好ましくはカリウム、ルビジウムもしくはセシウム)をキャリアヤの表面上に含有する。好ましくは、レニウムの量は100~1000ppmである。所望ならば、触媒はさらにキャリアヤの表面上に硫酸イオンをも含む。好ましくは、 $\alpha$ -アルミナキャリアヤはセシウムを含む。

本発明の方法により製造される銀触媒は、分子状酸素によりエチレンを酸化エチレンまで直接触

(21)

はアミンで可溶化される。ルビジウムおよびセシウムを含有する溶液も、このようにして作成することができる。次いで、このように含浸されたキャリアヤを100~400℃、好ましくは125~325℃の温度まで加熱する。

促進剤の全部を溶液中の銀化合物と一緒にアルミナキャリアヤに施すのが一層好適である。

キャリアヤ上へ沈殿させる前の溶液中の銀の種類とは無関係に常に金属銀まで還元されることに注目されるのに対し、加熱の際に分解することにも注目される。陽帯電したAgイオンが金属Agまで変換されるので、還元につき考慮するのが好適である。還元時間は、使用出発物質に簡単に適合させることができる。

上記したように、好ましくは促進剤は銀に添加される。酸化エチレンに対する選択性が促進剤としてのカリウムもしくはルビジウムの使用と対比して最高であることが判明した事実に鑑み、セシウムが最も好適な促進剤である。

さらに本発明はエチレンを酸化エチレンまで酸

(20)

媒酸化するのに特に安定な触媒であると思われる。本発明による銀触媒の存在下に酸化反応を行なう条件は、文献に既に記載された条件とかなり類似している。たとえば、これは適する温度、圧力、滞留時間、希釈剤(たとえば酸素、二酸化炭素、水蒸気、アルゴン、メタンまたはその他の飽和炭化水素)、触媒作用を調節するための緩和剤(たとえば1,2-ジクロロエタン、塩化ビニルまたは塩素化ポリフエニル化合物)の存在もしくは不存在、酸化エチレンの収率を向上させるための異なる反応器における循環処理もしくは順次変換のいずれを用いるかの所望性、並びに酸化エチレンの製造方法につき選択しうるその他任意の特殊条件について云える。一般に、用いる圧力はほぼ大気圧乃至約35バールの範囲で変化する。しかしながら、それより高い圧力も決して除外されない。反応体として使用する分子状酸素は、慣用の原料から得ることができる。酸素供給物はほぼ純粋な酸素、多量の酸素を1種もしくはそれ以上の希釈剤(たとえば酸素、アルゴンなど)の少量と共に

(22)

含む濃厚酸素流、或いはその他の酸素含有流（たとえば空気）で構成することができる。

本発明による銀触媒の好適に用いられる用途において、酸化エチレンは、空気から分離されておりかつ95%以上の酸素を含有する酸素含有ガスを当該触媒の存在下に210〜285℃、好ましくは225〜270℃の範囲の温度でエチレンと接触させて製造される。

酸化エチレンを得るエチレンと酸素との反応において、エチレンは少なくとも2倍の分子量で存在するが、使用するエチレンの量はしばしばそれより多い。したがって、変換率は反応における変換酸素の量に従って計算され、よつてこれを酸素変換率と云う。この酸素変換率は反応温度に依存し、かつ触媒活性の尺度となる。数値  $T_{50}$ 、 $T_{40}$  および  $T_{50}$  は、それぞれ反応器における酸素の30モル%、40モル%および50モル%変換の際の温度を意味する。一般に、温度はより高い変換率につきより高く、使用触媒および反応条件に著しく依存する。これら  $T$ -値の他に選択性値も問題  
(23)

値および  $S$ -値における差が各試験中に存在する基準触媒におけるよりも小さければ、公知触媒よりも安定であると考えられる。安定性試験は35%酸素変換率にて行なわれる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例につきさらに説明する。

#### 実施例1

水2850ml中に溶解した84.2gの硫酸第一錫と357gの弗化セシウムとをカイザー・酸化アルミニウム ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) 2638.5gと混合し、これは硫酸第一錫-弗化セシウムの水溶液を酸化アルミニウムへ2分間かけて添加することにより行ない、そして混合物を混練機で30分間混練しかつ押出した。得られた成形片を120℃にて12時間乾燥させ、次いで順次高められた温度で焼成した。焼成は、200℃/hの速度にて500℃まで上昇させた温度で開始した。焼成を500℃にて1時間続け、その後に温度を2時間かけて1600℃まで上昇させ、1600℃にて6時間続けた。成形された酸化アルミニウム片の気孔容積は  $0.55 ml \cdot g^{-1}$   
(25)

となり、これは得られる反応混合物における酸化エチレンのモル%を示す。選択性は  $S_{30}$ 、 $S_{40}$  もしくは  $S_{50}$  として示され、これはそれぞれ30%、40%もしくは50%酸素変換率における選択性を意味する。

「触媒の安定性」という概念は直接的に表わすことができない。安定性の測定は長時間の試験を必要とする。安定性を測定するため、本出願人は30,000 Lの空間速度〔触媒  $L^{-1} \times h^{-1}$ 、ここで生産ガスの  $L$  は  $L \cdot STP$  (標準温度および圧力) であると理解する〕での極端な条件にて行なわれる多くの試験を有する。この空間速度は、2800〜8000  $h^{-1}$  の範囲としうる一般的方法での空間速度よりも数倍大きい。この試験は少なくとも1ヶ月間にわたり行なわれる。上記  $T$ -値および  $S$ -値は全試験期間中にわたって測定される。試験を停止した後、触媒/ml当りの酸化エチレンの全量を測定する。選択性および活性における差を、触媒/ml当り/1000gの酸化エチレンを生成した触媒につき計算する。新規な触媒は、この触媒の  $T$ -  
(24)

であり、かつ平均気孔直径は26  $\mu m$ であつた。秤量したセシウム/アルミニウム原子比は0.006であり、かつ秤量した錫/アルミニウム原子比は0.01であつた。

得られた成形片に修酸銀の水溶液を含浸させ、これに水酸化セシウムと過レニウム酸アンモニウムと硫酸アンモニウムとを添加した。含浸を減圧下で10分間行ない、その後に成形片を水溶液から分離しかつ250〜270℃の温度の熱風流中に10分間置いて銀塩を金属銀まで変換させた。使用した修酸銀の水溶液は28重量% Agを含有する水溶液であつて、修酸銀はエチレンジアミンと錯体化している。

触媒粒子は24.2重量%の銀と420 ppmのセシウムと1  $\mu$ モル (186  $\mu g$ ) のレニウムと1  $\mu$ モル (32  $\mu g$ ) の硫酸とを触媒/g当りに含有した。

この銀触媒を、エチレンと酸素とから酸化エチレンを製造する際に使用した。長さ40 cmかつ直径5 mmの円筒状スチール反応器に、約1 mmの隙  
(26)



触媒粒子を完全に充填した。この反応器を流動床状態にてシリカおよびアルミナ粒子の浴に入れた。次の組成を有するガス混合物を反応器中へ導入した：30モル%エチレン、85モル%酸素、7モル%二酸化炭素および545モル%窒素、並びに緩和剤としての55 ppmの塩化ビニル。GHSVは3300 h<sup>-1</sup>とした。圧力を15バールに維持すると共に、温度を酸素変換率に依存させた。

測定装置を反応器とコンピュータとに接続して、変換率と反応温度とを正確に制御しうるようにした。ガスクロマトグラフィーと質量分光光度法とにより、反応生成物の量を測定した。酸素変換率は40%であつた。

上記銀触媒の選択性(S<sub>40</sub>)は81.4%である一方、酸素変換温度(T<sub>40</sub>)は242℃であつた。この触媒は向上した安定性を示した。

#### 実施例 2

水2750mlに溶解した842gの硫酸第一錫と1786gの弗化セシウムとを26385gのカイザー・酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)と混合し、こ  
(27)

使用した修酸銀の水溶液は28重量% Agを含有する水溶液であつて、修酸銀はエチレンジアミンと錯体化している。

触媒粒子は20/重量%の銀と450 ppmのセシウムと1μモル(186μg)のレニウムと1μモル(32μg)の硫黄とを触媒/g当りに含有した。

この銀触媒を、エチレンと酸素とから酸化エチレンを製造するのに使用した。長さ40cmかつ直径5mmの円筒状スチール反応器に、約1mmの破碎触媒粒子を完全に充填した。反応器を、流動状態にてシリカおよびアルミナ粒子の浴に入れた。次の組成を有するガス混合物を反応器中に導入した：30モル%エチレン、85モル%酸素、7モル%二酸化炭素および545モル%窒素、並びに緩和剤としての55 ppmの塩化ビニル。GHSVは3300 h<sup>-1</sup>とした。圧力を15バールに維持し、かつ温度を酸素変換に依存させた。

測定装置を反応器とコンピュータとに接続して、変換率と反応温度とを正確に制御した。ガスクロ

(29)

れは硫酸第一錫-弗化セシウムの水溶液を酸化アルミニウムへ2分間かけて添加することにより行ない、そして混合物を混練機で30分間混練しかつ押出した。得られた成形片を120℃にて12時間乾燥させ、次いで順次高められた温度で焼成した。焼成を200℃/hの速度で500℃まで上昇させた温度で開始した。焼成を500℃にて1時間続け、その後温度を2時間かけて1600℃まで上昇させ、かつ1600℃にて6時間続けた。成形された酸化アルミニウム片の気孔容積は0.59 ml·g<sup>-1</sup>であり、平均気孔直径は24μmであつた。秤量したセシウム/アルミニウム原子比は0.003であり、秤量した錫/アルミニウム原子比は0.01であつた。

得られた成形片に修酸銀の水溶液を含浸させ、これに水酸化セシウムと過レニウム酸アンモニウムと硫酸アンモニウムとを添加した。含浸を減圧下で10分間行ない、その後成形片を水溶液から分離しかつ250~270℃の温度の熱風流中に10分間置いて、銀塩を金属銀まで変換させた。

(28)

マトグラフィーおよび質量分光光度法により、反応生成物の量を測定した。酸素変換率は40%であつた。

上記銀触媒の選択性(S<sub>40</sub>)は81.9%である一方、酸素変換温度(T<sub>40</sub>)は242℃であつた。

#### 実施例 3 (比較)

エチレンと酸素とから酸化エチレンを製造する際に市販の銀触媒を使用した。酸化工程は、実施例1に記載したと同様に行なつた。

この銀触媒の選択性(S<sub>40</sub>)は80.8%である一方、酸素変換温度(T<sub>40</sub>)は240℃であつた。

代理人の氏名 川原田 一 徳

(30)